

PARTIAL TRANSLATION of Journal of the Materials Science of Japan, 10 (1973), 214 - 220

Thermal Expansion of Ring Silicates  
by Shigekazu Udagawa, et al.

(page 215, left Col. lines 28 - 38)

A chemical grade aluminum oxide (produced by Merk), "Silicic Acid" (produced by Marinchrot) and manganese oxide (produced by Kantoh Kagaku) were mixed in a composition for forming cordierite, calcined and re-mixed, followed by firing at 1400°C for 15 hours to synthesize Indiarite (high-cordierite). The thus synthesized Indiarite was added with metallic silicon as the inside standard material and the lattice constant thereof at room temperature was determined to reveal  $a = 9.780$  and  $c = 9.348\text{\AA}$  (hexagonal-type). These values well correlate to the reference values ( $a = 9.770$ ,  $c = 9.352\text{\AA}$ ).

【物件名】

甲第 8 号証

AVAILABLE COPY

甲第 8 号証

214 ~ 220

Journal of the Materials Science Society of Japan, 10 (1973) 214~220



## 環状珪酸塩の熱膨張

【添付書類】



宇田川重和\*, 井川博行\*, 宮川博司\*

## Thermal Expansion of Ring Silicates

by Shigekazu Udagawa, Hiroyuki Ikawa, Hiroshi Miyagawa

(Received on Aug. 7, 1973)

The axial thermal expansions of three kinds of ring silicate, namely, bentolite, beryl and indialite, were studied for the temperature range from room temperature to 945°C using a high temperature X-ray diffractometer, and were discussed in relation to their crystal structures. The results obtained are summarized as follows:

- 1) The thermal expansion behaviour of these three minerals are markedly similar to each other; that is, they show linear expansions in the direction parallel to the rings ( $a$ -axis) and parabolic small contractions in the direction perpendicular to them ( $c$ -axis).
- 2) The mechanism of thermal expansion of ring silicates was discussed, and it was inferred that a peculiar anisotropic behaviour in their thermal expansion is attributable mainly to the deformation of their crystal lattice caused by the displacement and/or the rotation of the coordination polyhedra by which the ring silicate is formed.
- 3) It was pointed out that the promising low expansion materials could be developed from bentolite, beryl and another ring silicates as is the case of indialite.

## 1. 緒 言

耐熱衝撃性の材料や精密製造の型材などにおいて、その材料の低膨張性は最も重要な性質の一つである。近時、優れた特性をもったこれらの材料の出現が望まれており、したがって低膨張材料の新たな開発が重要な課題となっている。

固体結晶の熱膨張に関しては、純粋に科学的立場もしくは材料開発の立場から多くの研究がなされてきた。一般に、ハロゲン化アルカリやアルカリ土類金属の化合物などのように球状対称の電子殻をもつイオンが密充填してその結晶構造を形成している単純な構造の結晶では、その熱膨張は比較的単純である。すなわちこれらの結晶には、“同型の結晶の熱膨張係数はそれら形成している陽イオンの電価の2乗に逆比例する”という法則をあてはめることができる<sup>1)</sup>。しかし複雑な結晶構造の結晶

には上記の法則が必ずしも適用できず、このことは多くの物質の熱膨張測定の結果から明らかにされている。

一般に、結晶の熱膨張は、熱エネルギーの増大に伴う 1) イオン(原子)間距離の増大、および 2) イオン(原子)間の結合角度の変化などの要因が複雑にからみあって作用しその結果として観測される現象である。したがって配位多面体が複雑に組合さって結晶構造が形成されているような結晶においては、その熱膨張が結晶構造におけるイオン(原子)配列などの幾何学的要因により大きく支配されることが推察される。このことは二、三の研究<sup>2-4)</sup>により現象としてとらえられている。

筆者らは、珪酸塩結晶のような複雑な結晶構造をもった結晶においては、前述のようにその熱膨張が結晶構造におけるイオン(原子)配列などの幾何学的要因に大きく支配されるであろうことに着目し、珪酸塩鉱物の結晶構造とその熱膨張との間にどのような関連性があり、いかなる構造的特徴をもった結晶が低膨張性を示すかという点の検討を進めている。本報では、3種類の環状珪酸塩結晶の熱膨張を測定し、これを結晶構造との関連において

1973年6月7日受付

\* 東京工業大学工学部、材料科学科

Tokyo Institute of Technology (Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-Japan)

BEST AVAILABLE COPY

検討した。以下にそれを報告する。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

本研究においてはベニト石、緑柱石、インデアライトの3種類の現状産出物結晶を実験に供し、その熱膨張を測定した。これら供試試料につき以下に簡単に述べる。

(1) ベニト石  $[\text{BaTi}(\text{SiO}_3)_2]$ 

米国カリフォルニア州 San Benito 産の青色透明な結晶を試料として用いた。この試料の粉末X線回折図形には、ベニト石以外の回折線はまったく認められなかった。ベニト石は六方晶系であり、金属珪素を内部標準物質として室温 (25°C) における格子定数を測定すると、 $a=6.643$ ,  $c=9.757 \text{ \AA}$  であった。これらの値は同じ San Benito 産のベニト石について Fisher が報告している値<sup>7)</sup>,  $a=6.641$ ,  $c=9.759 \text{ \AA}$  とよい一致を示している。

(2) 緑柱石  $[\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6]$ 

福島県石川産の半透明な白色結晶を試料として用いた。その粉末X線回折図形には、緑柱石以外の回折線はまったく認められなかった。また金属珪素を内部標準物質として、室温 (25°C) における格子定数を測定すると、 $a=9.210$ ,  $c=9.195 \text{ \AA}$  (六方晶系) であった。緑柱石の格子定数はそれに含まれるアルカライイオンの種類と量などによりかなり変化する<sup>8)</sup>。そこで本試料の格子定数をその化学分析値 (Table 1) を考慮して検討したところ、文献値<sup>9)</sup> ( $a=9.215$ ,  $c=9.192 \text{ \AA}$ ) とよい一致を示していた。

(3) インデアライト  $[\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}]$ 

特級試薬程度の純度の、メルク社製酸化アルミニウム、マリジクロット社製の "Silicic Acid" および関東化学社製水酸化マグネシウムを  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  組成に混合して、仮焼および再混合を繰返した後、 $1400^\circ\text{C}$  で15時間焼成してインデアライト (high-cordierite) を合成した。このようにして合成したインデアライトに金属珪素を内部標準物質として加え、その室温 (25°C) における格子定数を測定すると、 $a=9.780$ ,  $c=9.848 \text{ \AA}$  (六方晶系) であった。これらの値は文献値<sup>10)</sup> ( $a=9.770$ ,  $c=9.852 \text{ \AA}$ ) とよい一致を示している。

## 2.2 熱膨張測定

理学電機社製のゴニオメータに同社製の "試料高温装置" を装着した粉末高温X線回折装置を用いて、上記3種類の現状産出物の熱膨張を測定した。また温度の制御ならびに測定は、同社製 "プログラム式自動温度制御装置" によって行なった。なおこの自動温度制御装置の表示温度は、ブラジル産石英の転移点 ( $573^\circ\text{C}$ )、硫酸鉛鉱 ( $\text{PbSO}_4$ ) の転移点 ( $658^\circ\text{C}$ ) さらに金の融点 ( $1,063^\circ\text{C}$ ) などによって補正を行なった。白金の熱膨張の値は精度の高いデータがあるので<sup>11)</sup>、試料に白金粉末を内部標準物質として添加混合し、各温度において測定した試料の回折角度の補正を行なった。すなわち、室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) より約  $950^\circ\text{C}$  までの約  $100^\circ\text{C}$  おきの各温度に保ち、温度が約10分間一定になったことを確認した後、X線を照射し、各試料および白金の所定の回折線の回折角度を3回ないし5回測定した。このように測定した各試料の回折角度を白金の回折角度を用いて補正した。

熱膨張の測定に用いた各試料の回折線は、ベニト石の場合はその (204) 線と (300) 線および白金の (200) 線、緑柱石ではその (411) 線と (304) 線および白金の (200) 線、インデアライトではその (116) 線と (324) 線および白金の (220) 線である。各試料の種々の温度における回折角度を前記の方法で補正し、それらの値から格子定数を計算し、その平均値をその温度における格子定数として求めた。上述のようにして求めた各温度での格子定数を用いて各結晶軸方向の熱膨張率を算出した。本実験におけるX線回折装置の使用条件はつぎのとおりである。

対陰極: Cu, フィルター: Ni, 加速電圧:  $30 \sim 50 \text{ kV}$ , 管電流:  $15 \sim 25 \text{ mA}$ , スリット系:  $1^\circ - 1^\circ - 0.3 \text{ mm}$ , 測定数: 8秒, 走査速度:  $1/4^\circ 2\theta/\text{分}$ , 記録紙送り速度:  $2 \text{ cm/分}$ 。

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 格子定数の測定精度

立方晶系以外の結晶では、2本以上の回折線の回折角度を測定し、それらの格子面間隔 ( $d$  値) を求め、その値から格子定数を計算する。この場合、Zaslavskii ら<sup>12,13)</sup> や筆者ら<sup>14)</sup> が指摘したように、測定に用いる回折線の面指数が求めた格子定数の精度に大きく影響する。たと

Table 1 Chemical analysis of beryl from Ishikawa, Fukushima Pref., Japan.\*

composition	Jg loss	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Total
wt. %	1.56	64.92	19.97	12.66	0.19	<0.1	<0.05	0.02	0.37	<0.01	99.85

\* 分析者: 水林光一

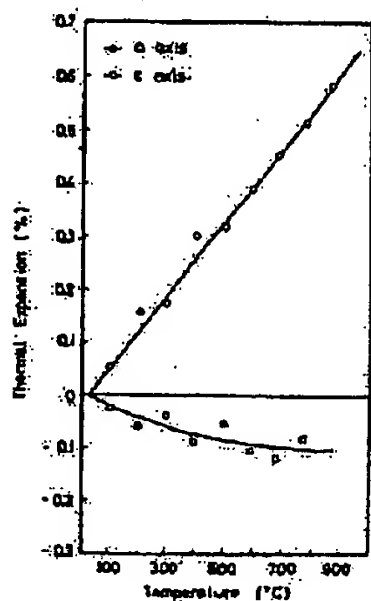


Fig. 1 Linear thermal expansion in direction of  $a$  and  $c$  axes of benitoite.

えば、六方晶系の場合はつぎに示す式でその精度を定量的に表わすことができる。

$$\frac{\alpha_a}{\alpha} = \left[ \sum_{j=1}^4 \left( \frac{h_j^2 \sin^2 \theta_j}{h_j^2 \sin^2 \theta_j + k_j^2 \sin^2 \theta_j} \cot \theta_j \cdot \sigma \theta_j \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\frac{\beta_a}{\beta} = \left[ \sum_{j=1}^4 \left( \frac{(h_j^2 + k_j^2 + l_j^2) \sin^2 \theta_j}{(h_j^2 + k_j^2 + l_j^2) \sin^2 \theta_j + \cot^2 \theta_j \cdot \sigma \theta_j} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

ただし、 $\theta_j$ :  $h_j k_j l_j$  線の回折角度

$\sigma \theta_j$ :  $\theta_j$  の標準偏差

$\alpha$ : 六方晶系の  $a$  軸の格子定数

$\alpha_a$ :  $a$  の標準偏差

熱膨張の測定には高い精度で格子定数を求めることが要求されるので、測定に用いる回折線の選定にあたっては、1) なるべく強い回折強度で、2) 線の重なりのない回折線を選ぶなどの一般的な注意の他に上記の式を用い詳細な検討を行なって、前記の回折線を選定した。したがって、本実験は、従来のこの種の実験に比し、相当精度の高い実験と考えられる。

本実験に使用した装置の精度ならびに測定条件などの各種のパラメータを、上記の式 (1)、(2) に代入して求めた格子定数の精度を Table 2 に示す。

Table 2 Standard deviations of lattice constants measured.

specimen	$\alpha_a/\alpha$ (%)	$\alpha_c/\alpha$ (%)
benitoite	0.012	0.027
beryl	0.021	0.021
indialite	0.035	0.010

Table 3 Average thermal expansion coefficients of benitoite, beryl and indialite for  $(\pm 25^\circ)\text{C}$

specimen	expansion coefficient ( $^\circ\text{C}^{-1}$ )	temperature ( $^\circ\text{C}$ )		
		300	600	900
benitoite	$\alpha_a \times 10^4$	6.92	6.92	6.92
	$\alpha_c \times 10^4$	-2.2	-1.6	-1.2
	$\alpha \times 10^4$	3.87	4.07	4.20
	$\beta \times 10^4$	11.6	12.2	12.6
beryl	$\alpha_a \times 10^4$	2.80	2.80	2.96
	$\alpha_c \times 10^4$	-1.1	-0.9	-0.5
	$\alpha \times 10^4$	1.50	1.57	1.80
	$\beta \times 10^4$	4.5	4.7	5.4
indialite	$\alpha_a \times 10^4$	2.50	2.50	2.50
	$\alpha_c \times 10^4$	-1.6	-0.9	-0.6
	$\alpha \times 10^4$	1.13	1.37	1.47
	$\beta \times 10^4$	3.4	4.1	4.4

$\alpha_a$ : the average coefficient of thermal expansion along  $a$ -axis.

$\alpha_c$ : the average coefficient of thermal expansion along  $c$ -axis.

$\alpha$ : the average linear thermal expansion coefficient,  $\alpha = \frac{2\alpha_a + \alpha_c}{3}$ .

$\beta$ : the average volume thermal expansion coefficient,  $\beta = 2\alpha_a + \alpha_c$ .

### 3.2 熱膨張

#### (1) ベニト石の熱膨張

ベニト石の  $a$  軸および  $c$  軸方向の熱膨張率と温度との関係を Fig. 1 に示す。さらに Fig. 1 に示した曲線より計算して求めた各結晶軸方向の平均膨張係数、結晶体の平均線膨張係数および平均体積膨張係数などを Table 3 に示す。Fig. 1 および Table 3 から明らかなように、ベニト石の  $a$  軸方向は、測定した温度範囲 ( $25^\circ \sim 865^\circ\text{C}$ ) で直線状に膨張するが、 $c$  軸方向には放物線状に小さな収縮をする。格子定数の測定精度 (Table 2 参照) を考慮に入れる時、Table 3 に示した  $c$  軸方向の負の膨張係数は必ずしも高い精度の値とはいえないが、 $c$  軸方向に負の膨張 (すなわち収縮) をすることは明らかな事実である。

ベニト石の結晶構造は最初 Zachariasen<sup>1)</sup> によって解析され、その後 Fisher<sup>2)</sup> によってその精密化が行われた。これらの研究によれば、ベニト石は六方晶系でその空間群は  $P6_3c2$  であり Fig. 2 に示したように結晶構造中に 3 個の  $\text{SiO}_4$  四面体から成る 3 員環 ( $\text{Si}_3\text{O}_9$ )

NOT AVAILABLE COPY

4

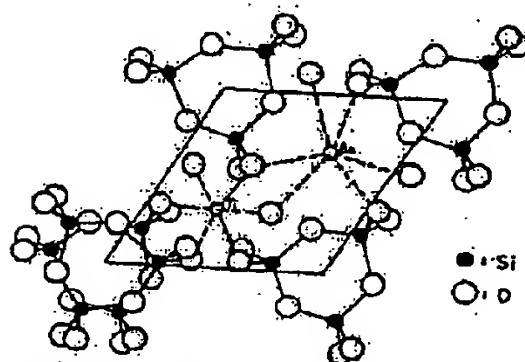


Fig. 2 The crystal structure of benitoite projected upon the basal plane (0001). Superimposed oxygen atoms are symmetrically displaced.

項)が存在し、この3員環はその中心を互いに共有してc軸方向に積み重なっている。さらに3員環の間の2重環の6配位の位置に  $\text{Ti}^{4+}$  および  $\text{Be}^{2+}$  イオンが配位して、これらの3員環を相互に連結している。

いま、このベニト石の結晶構造と熱膨張との関係を検討すると、3員環の半径に平行な軸(a軸)方向には正の膨張をし、一方3員環に垂直な軸(c軸)方向には負の膨張をするという興味深い現象が明らかになった。

#### (2) 緑柱石の熱膨張

緑柱石の各結晶軸方向の熱膨張率と温度との関係をFig. 5に、また同図から計算により求めた各結晶軸方向の平均膨張係数、結晶体の平均線膨張係数および平均体積膨張係数などをTable 3に示す。Fig. 5およびTable 3から明らかなように、緑柱石は、測定した温度範囲( $25^{\circ}\sim 945^{\circ}\text{C}$ )でa軸方向にはほぼ直線状に正の膨張をするが、c軸方向には小さな収縮をする。

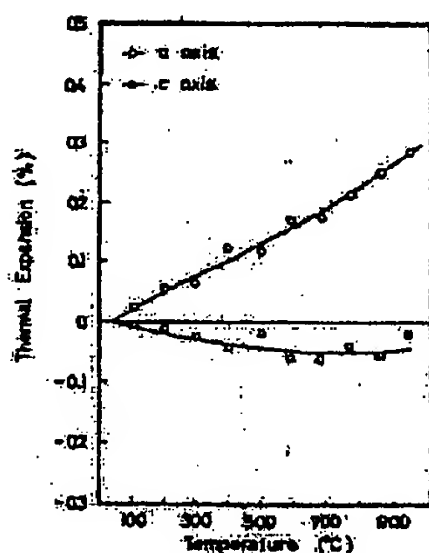


Fig. 3 Linear thermal expansion in direction of a and c axes of beryl.

緑柱石の結晶構造は Bragg ら<sup>10)</sup> によって解析されており、六方晶系で、空間群は  $C6/mcc$  である。Fig. 4に示したように、その結晶構造の特徴は5個の  $\text{SiO}_4$  四面体から成る6員環が存在することで、これらの6員環はその中心を5回軸(c軸)として共有し相互に積み重なっている。また  $\text{Al}^{3+}$  イオンが6つの6員環の間の6配位の位置に、 $\text{Be}^{2+}$  イオンは4つの6員環の間の4配位の位置に配位して、これらの6員環を3次的に結合している。

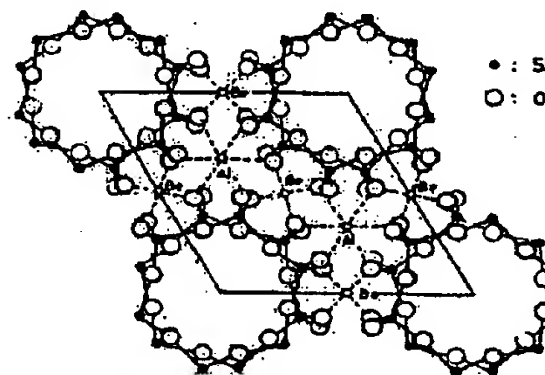


Fig. 4 The crystal structure of beryl projected upon the basal plane (0001). Superimposed oxygen atoms are symmetrically displaced as in the case of Fig. 2.

上述のような環状硅酸塩である緑柱石は、ベニト石と同様に、環の半径に平行な軸(a軸)方向には正の膨張をし、それに垂直な軸(c軸)方向には小さな収縮をすることが明らかになった。

緑柱石の熱膨張については、現在までほとんど報告されていない。文献に引用されているデータはいくつか見られるが<sup>11)</sup>、それらの熱膨張係数の値は互いに大きな隔りがあったり、またその測定温度範囲が非常に狭い<sup>12)</sup> など、必ずしも十分に信頼できるデータとはいえないようである。

#### (3) インデアライトの熱膨張

インデアライトの各結晶軸方向の熱膨張率と温度との関係をFig. 5に、また同図から求めた平均線膨張係数および体積膨張係数などをTable 3に示す。これらの結果から明らかなように、インデアライトにおいてもa軸方向に正の膨張を示し、c軸方向に小さな収縮を示している。インデアライトの熱膨張の挙動およびその値が緑柱石のそれと非常に類似していることはきわめて興味深いことであり、この事実はインデアライトの結晶構造が、Miyashiro<sup>13)</sup> の報告しているように、緑柱石のそれと基本的にはほとんど同じであることを考えるならば、十分に理解できる。

BEST AVAILABLE COPY

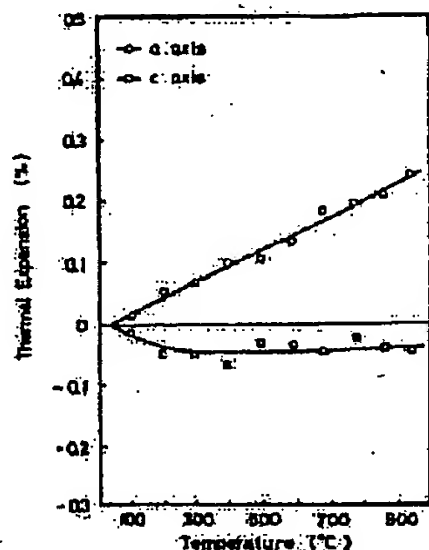


Fig. 6 Linear thermal expansion in direction of *a* and *c* axes of indialite.

杉浦ら<sup>10)</sup>は、インデライトの熱膨張を粉末高温X線回折法を用いて測定しており、また Beals<sup>11)</sup>らは、 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の広い組成範囲の焼結体の熱膨張について報告している。いま本実験とこれらの報告の結果を比較すると、まず杉浦らの求めたインデライトの膨張率の値は本実験における値と必ずしもよい一致を示さないが、少なくとも $a$ 軸方向には正の膨張をし、 $c$ 軸方向には負の膨張をするという本実験と同様な傾向を示している。なお両実験における膨張率の不一致は、測定値の精度の差によるものであろう。また Bealsらの研究によれば、純粋なインデライト組成に近い焼結体の線膨張係数は  $9.8 \times 10^{-6} (^\circ\text{C}^{-1})$  であり、この値を本実験で求めた (Table 9 参照)  $25^\circ\sim 300^\circ\text{C}$  の間の平均線膨張係数 ( $11.3 \times 10^{-6} (^\circ\text{C}^{-1})$ ) と比較すると 13% 程度の誤差であり、その測定方法の差などを考えるならば、両者はよい一致を示しているといえる。

### 3.3 環状珪酸塩の熱膨張機構

固体結晶の熱膨張の原因を簡単に述べると、“結晶中の非対称ポテンシャル場においてイオン(原子)が熱振動するために、イオン(原子)の熱振動の中心が移動しイオン(原子)間距離が増大することによる”といえる。したがって原子やイオンの密充填により結晶構造の骨格が形成されているような単純な結晶構造の結晶では、一般に、温度の上昇とともに単純に膨張する。しかし本研究で取上げた3員環の環状珪酸塩では、いずれも結

\* 杉浦らや Beals らはいずれも論文でインデライトという用語を用いているが、これらの生成条件を考えると、正確にはインデライトといふべきであるので、本論文ではインデライトと統一して書いた。

晶構造中に存在する多員環の半径に平行な軸( $a$  軸)方向には正の膨張を示し、それに垂直な軸( $c$  軸)方向には負の膨張をするという特異な膨張特性を示した。珪酸塩結晶は、一般に、何種類かの配位多面体が相互に組合さって複雑な結晶構造を形成しており、とくに環状珪酸塩結晶においては、結晶構造中に3員環や6員環などの多員環が存在し、それに囲まれる空間が存在する。いま、環状珪酸塩の熱膨張を結晶構造の観点から考えると、①前述のような単純なイオン(原子)間結合距離の増大による膨張のほかに、②配位多面体のわずかな変形、変位、回転(結果的には結合角の変化)などによる結晶格子の変形(膨張、収縮)が大きく作用するであろうと考えられる。なお前記の多員環に囲まれる空間の存在は上記の②が起るために大きく影響してくるであろう。以上のように環状珪酸塩の熱膨張の特異性には、その結晶格子の変形が大きく影響するであろうという観点より、個々の結晶につき以下に若干の考察を行なう。

ベニト石の3員環を構成している  $\text{SiO}_4$  四面体が正四面体であると仮定すると、3員環の場合には員数が少ないために正四面体の位置は幾何学的に固定され3員環を切ることなしに  $\text{Si-O-Si}$  の結合角度を変えることができない。したがって3員環の半径方向の変化は  $\text{Si-O}$  の結合距離の変化によって始めて起る。しかし、Fisher<sup>12)</sup>によればベニト石の3員環は Fig. 8 に示す結合角度と結合距離とから成っており、したがってその  $\text{SiO}_4$  四面体の  $\text{O-Si-O}$  の結合角度および  $\text{Si-O}$  の結合距離の双方とも正四面体の幾何学的条件とはかなり異なり相当ひ

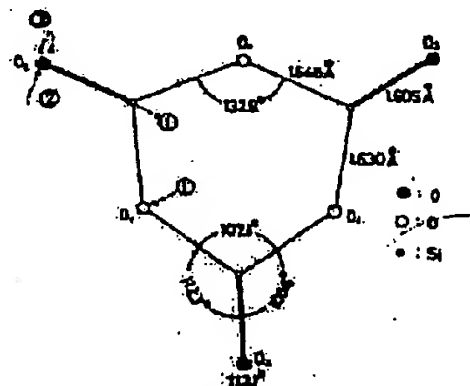


Fig. 8 The three membered  $(\text{SiO}_3)_3$  ring in benitoite. Solid circle indicates the superimposed two oxygen atoms (after K. Fisher<sup>12)</sup>).

ずんだ四面体となっている。多くのイオン性結晶においては、高温状態になるにしたがい結晶の対称性が高くなるといわれている<sup>13)</sup>。ベニト石の場合、3員環を形成する  $\text{SiO}_4$  四面体が正四面体により近い形に変化する

6

と対称性が高くなるので、いま加熱により  $\text{SiO}_4$  四面体が正四面体に近い形に変わると考えてみる。  $\text{SiO}_4$  四面体の結合角度が正四面体のそれ ( $109.5^\circ$ ) に近づくには、Fig. 6 中に点線で示したような3つの方法で  $\text{Si}$  イオンや  $\text{O}$  イオンが動くことが必要である。すなわち、①  $\text{Si}$  イオンが3 員環の中心方向に移動し、それに伴い  $\text{O}_1\text{-Si-O}_2$  の結合角度 ( $167.1^\circ$ ) を増大する。この場合  $\text{Si-O}_1$  の結合距離の変化は一般に小さいので<sup>2)</sup>、 $\text{O}_1$  イオンは必然的に外の方方向に移動し  $\text{Si-O}_1\text{-Si}$  の結合角度 ( $132.9^\circ$ ) は減少する。② 対称的に重なっている2つの  $\text{O}_2$  イオンが矢印の方向に移動し、 $\text{O}_1\text{-Si-O}_2$  の結合角度 ( $105.6^\circ$ ,  $112.3^\circ$ ) が増大および減少する。③ 2つの  $\text{O}_2$  イオンが相互に近づき、 $\text{O}_1\text{-Si-O}_2$  の結合角度 ( $113.1^\circ$ ) が減少する。上述の3 種の方法によるイオンの移動により、 $\text{O-Si-O}$  の結合角度がすべて  $109.5^\circ$  になると完全な正四面体が形成される。しかし、その過程において上述の3 種の動き方のうちどれかが主に起きているという状態が考えられ、どの動き方が主に起こるかによって、ペント石の3 員環の半径 (中心から  $\text{Si}$ ,  $\text{O}_1$  および  $\text{O}_2$  までの距離の3 種の半径がある) は増大あるいは減少する。いま Fig. 6 中に示したように、 $\text{O}_1\text{-Si-O}_2$  の結合角度 ( $167.1^\circ$ ) を他の3 種の  $\text{O-Si-O}$  の結合角度 ( $105.6^\circ$ ,  $112.3^\circ$ ,  $113.1^\circ$ ) を比較すると後述の3 種が正四面体における  $\text{O-Si-O}$  の結合角度 ( $109.5^\circ$ ) から大きく異なっている。したがって  $\text{SiO}_4$  四面体が正四面体に近づくためには、①あるいは③の動き方が主に起こることが考えられる。そこで、上述の動き方が主に起き、3 員環の半径 (中心から  $\text{O}_1$  までの距離) は増大し、その結果として、ペント石の  $c$  軸は正の膨張をするのであろう。とくに③の動き方が起こると、それにより、2つの  $\text{O}_2$  イオン間の距離は必然的に減少し、ペント石の3 員環の  $c$  軸方向の厚さが減少する。以上は主に3 員環の  $\text{Si}$  イオン、 $\text{O}$  イオンの移動のみを考えたが、これらのイオンの移動は密着しておらず、この場合3 員環を連結している  $\text{TiO}_4$  八面体、 $\text{BaO}_4$  八面体はわずかに偏平に変形するのみである。

緑柱石およびインデライトにおいてはその結晶構造中に6 員環が存在する。Bragg ら<sup>2)</sup> の構造解析によれば、6 員環を形成している  $\text{SiO}_4$  四面体は常温ではわずかにひずんでいるが、たとえそれを正四面体であると仮定しても環の負荷が多くなったために、ペント石の場合とは異なり環を切ることなく結合角度を変化させることができる。そこで、6 員環の  $\text{Si-O-Si}$  の結合角度 (常温で  $167.1^\circ$ ) を増大することにより、6 員環の半径を増大することが可能である。いま、結合角度の変化に伴って  $\text{Si-O}$  の結合距離が変化しないと仮定すると、 $\text{Si-O-Si}$

の結合角度を  $1^\circ$  増やすと6 員環の半径 (中心から  $\text{Si}$  までの距離) は約0.1%も増加する。このような  $\text{Si-O-Si}$  の結合角度の増大およびペント石の場合と同様な  $\text{SiO}_4$  四面体における  $\text{O-Si-O}$  の結合角度の変化などによって緑柱石やインデライトの6 員環の半径は増大し、したがってそれらの  $a$  軸方向には正の膨張をする。なお、Young ら<sup>2)</sup> は石英の  $\text{SiO}_4$  四面体における  $\text{Si-O}$  の結合距離の熱膨張は非常に小さいと述べており、このことはこれらの結晶にもあてはまると考えられる。そこで、加熱により6 員環の半径が増大した場合、6 員環の半径の増大に比して  $\text{Si-O}$  の結合距離の増加がきわめて小さいために、これらの6 員環を3 次元的に連結している  $\text{BeO}_4$  四面体および  $\text{AlO}_4$  八面体は6 員環の径方向に偏平に延び、ひずんだ四面体ならびに八面体となりその結果としてこれらの結晶の  $c$  軸方向が収縮するのであろう。

以上、環状珪酸塩の熱膨張機構につきいくつかの仮定のもとに考察を行なったが、これらの考察は現時点では推察の域を出ることができない。この熱膨張機構を明確に解析するためには、高温状態での結晶構造を直接解析することが必要である。そこで筆者らは現在高温ワイゼンベルグカメラの製作を完了し、これを用い環状珪酸塩鉱物の高温状態での結晶構造解析を進めている。

### 3.4 低膨張材料への応用

インデライト系の磁器は一般に“コーディライト磁器”と呼ばれ、その低膨張性を応用して、熱衝撃抵抗性の要求される食器や各種の工業材料として広く利用されている。このいわゆる“コーディライト磁器”が低膨張を示す理由は、本研究結果より明らかなように  $a$  軸方向には正の膨張を示すがその膨張率は割合に小さく、さらに  $c$  軸方向には負の膨張を示すためである。すなわち、焼結体ではその構成結晶が無秩序に配列しているため、構成結晶の各結晶軸方向の膨張率が平均化された値が焼結体の膨張率となるので“コーディライト磁器”は低膨張を示すのである。

以上のように考えると、インデライトと同様な熱膨張特性を示すペント石や緑柱石の焼結体も当然低膨張性が期待され、事実、本研究においてこれらの結晶の各結晶軸方向の熱膨張係数から求めた平均線膨張係数 (Table 3 参照) は他の酸化物のそれ<sup>2)</sup> に比して小さな値を示す。したがってペント石や緑柱石はもちろんそれらの固溶体も新しい低膨張材料として期待され、さらに本研究で述べた3 種類以外の環状珪酸塩からも新しい低膨張材料が開発される可能性がある。

UNAVAILABLE COPY

## 4. 総 括

ベニト石、緑柱石、インデアライトの3種類の環状硅酸塩の各結晶軸方向における熱膨張を粉末高温X線回折法を用いて室温から最高945°Cまでの温度範囲で測定し、熱膨張特性と結晶構造の関係を検討して、つぎのような結果を得た。

1) ベニト石、緑柱石およびインデアライトの3種類の環状硅酸塩はいずれも多角形の単位に平行な軸(a軸)方向に正の膨張をし、それに垂直な軸(c軸)方向には負の膨張をすること明らかにした。

2) 環状硅酸塩の熱膨張の機構に関し考察を行ない、多角形を形成する配位多面体の変形、変位、回転などに伴う結晶格子の変形が環状硅酸塩の熱膨張に大きく影響すると推定した。

3) 本研究で取上げたインデアライト、緑柱石、ベニト石やそれらの固溶体はもちろんこれら以外の環状硅酸塩からも新しい低膨張材料が開発される可能性を指摘した。

## 謝 辞

本研究は太倉和親記念財団の研究助成金によって行なわれた。当財団に心から感謝いたします。

## 文 献

- 1) H. D. Megaw: *Z. Kristallogr.*, 100 (1939) 54.
- 2) F. A. Hummel: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 33 (1950) 102.
- 3) G. R. Rigby: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 50 (1951) 175.
- 4) J. B. Auvila: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35 (1952) 243.
- 5) H. D. Megaw: *Mat. Res. Bull.*, 6 (1971) 1007.
- 6) D. Taylor: *Mineralog. Mag.*, 38 (1972) 593.
- 7) K. Fisher: *Z. Kristallogr.*, 129 (1969) 222.
- 8) W. A. Deer, R. A. Howie and J. Zussman: *Rock-Forming Minerals*, Vol. 1 (Longmans, 1962) p. 256.
- 9) Powder Diffraction File (ASTM card) No. 9-430, Nat. Bur. Standards Circ., 639, 9 (1959) 13.
- 10) Powder Diffraction File (ASTM card) No. 13-293, W. Schreyer and J. F. Schairer: *J. Petrol.*, 2 (1961) 324.
- 11) E. F. Kaelble: *Handbook of X-Rays* (McGraw-Hill Book Company, 1967) p. 13-12.
- 12) A. I. Zaslavskii: *Sov. Phys.-Crystallogr.*, 13 (1968) 181.
- 13) S. K. Filatov and V. A. Frank-Kamenetskii: *ibid.*, 14 (1970) 849.
- 14) 井川博行, 宇田川重和, 岡崎洪, 田岡克彦: 窯業協会年會講演要旨集 (1970), 48.
- 15) W. H. Zachariasen: *Z. Kristallogr.*, 74 (1930) 129.
- 16) W. L. Bragg and J. West: *Proc. Roy. Soc. A*, 111 (1926) 691.
- 17) R. F. Geller and H. Insley: in *Handbook of Physical Constants*, edited by S. P. Clark Jr. (The Geological Society of America, 1966) 2nd ed., p. 83.
- 18) A. Miyashiro: *Amer. J. Sci.*, 255 (1957) 43.
- 19) 杉本孝三, 原田泰弘: 窯協, 68 (1955) 579.
- 20) R. J. Beals and R. L. Cook: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 35 (1952) 53.
- 21) R. A. Young: Air Force Office of Sci. Research, Wash. Rep. No. AFOSR-2569 (1962).
- 22) R. A. Young and B. Post: *Acta Crystallogr.*, 18 (1962) 837.
- 23) H. P. Kirchner: in *Progress in Solid State Chemistry*, edited by H. Reiss (Pergamon Press, 1964) p. 1.